

石油沥青质

秦匡宗 郭绍辉 编著



6.8

SHIYOU LIQING ZHI

石油工业出版社

石 油 沥 青 质

秦匡宗 郭绍辉 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是一本全面介绍石油沥青质的专著。书中对石油沥青质的成因和演化从地球化学的角度进行了评述,对石油沥青质的性质和结构进行了基础分析,讨论了石油沥青质在石油勘探地球学、油藏地球化学以及石油开采和生产中的作用,并对重质油加工中的石油沥青质进行了专门分析。

本书可供从事石油勘探、开发、储运到炼制的专业技术人员使用,也可作为石油大专院校相关专业的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

石油沥青质/秦匡宗等编著.
北京:石油工业出版社,2002.11
ISBN 7-5021-3953-2

I. 石…

II. 秦…

III. 石油沥青-沥青质

IV. TE626.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 074442 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)
北京乘设伟业科技排版中心排版
北京密云华都印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 12.25 印张 310 千字 印 1—1000

2002 年 11 月北京第 1 版 2002 年 11 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3953-2/TE·2849

定价:26.00 元

前 言

早在 1837 年,法国学者 Boussingault 将在法国东部 Peru 地区发现的天然沥青蒸馏残渣中可溶于松节油而不溶于乙醇的物质命名为“沥青质”(asphaltene),意为沥青之“源”。1916 年, Marcusson 将残渣油中轻汽油不溶物而又可溶于苯、氯仿、二硫化碳等不含氧的有机溶剂的组分,命名为沥青质。

时至今日,沥青质这一术语的含义十分广泛,它不是按化学性质划分或具有明确地质意义的一类物质,而是指用溶剂处理石油等复杂有机混合物时的特定组分,一般是指正戊烷或正庚烷不溶而苯或甲苯的可溶物。根据原始物质的不同,常见的有烃源岩抽提物中的沥青质、原油沥青质、天然沥青和油砂中的沥青质、石油加工渣油或残油沥青质、煤系沥青质(包括煤焦油和煤炼油中的沥青质)等。本书主要讨论的是前四类沥青质,并将它们通称为石油沥青质。煤系沥青质受母质和加工条件的影响,其性质与石油沥青质有很大差异,例如煤焦油沥青质的芳碳率高达 0.65~0.75,平均分子量为 400~800(Steedman, 1985);而通常原油沥青质和烃源岩抽提物沥青质的芳碳率为 0.3~0.5,平均分子量为 2000~10000 或更高。

石油沥青质是一种可溶的、杂散的、无规的有机地质大分子。它是导致石油在油藏内或采油生产系统中沉积、乳化、聚合、结焦、粘度增高等现象的重要原因,从而造成石油在开采、储存、输送、加工等过程中的许多麻烦;沥青质在地层中的沉积会堵塞岩石的缝隙,或使岩石对油和水的润湿性反转,对油藏的采收率造成危害;如果把石油比作生产体系中流动的血液,Kokal 等(1995)把石油中的沥青质譬作人类血液中的胆固醇,它的沉积将严重危害石油生产体系的健康运转。重质油常含有多量沥青质,因此重质油在生产和加工过程中会发生因为沥青质带来的许多麻烦。但是沥青质沉积原因比较复杂,与油品中沥青质的含量没有必然的关系。例如德国的一个油田,原油中的沥青质含量只有百万分之五十,但是由于日积月累的沉积,导致油田因此无法生产,最后只能以溶剂进行清洗操作(Andersen, 1999),这样的实例并非个别。

沥青质容易受热结焦,它又富集了石油中的硫、氮、氧等杂原子和镍、钒等重金属,因此在加工过程中容易导致对环境保护的破坏;这些杂原子和重金属又会毒害石油炼制中的各种催化剂,因此也是石油加工特别是重油加工的大敌。

石油沥青质在石油生产中也有积极的一面。油藏中石油因为温度、压力、气体和饱和烃等组成的变化等因素而导致的沥青质沉积,也可以看作是一个原油的自然提高质量的轻质化过程。石油沥青质又能为石油地球化学研究,包括油气生成(如 Rubinstein 等, 1979)、运移(如 Pelet 等, 1986)、油藏(如 Khavari - Khorasani 等, 1998)、开采(如 Hwang 等, 2000)等各个领域提供有价值的信息;烃源岩抽提物沥青质与相应的干酪根具有类似的化学结构, Tissot 等(1984)称它为干酪根大分子的地质碎片,它与干酪根几乎具有相同的热演化史,可以替代干酪根进行演化和成烃等的研究。沥青质的大分子网络结构具有很强的抗微生物降解的性能,使得沥青质能够保存某些重要的生物标志物结构,如正构烷烃和萜类等,对于生物降解油的地球化学对比具有特别意义。由于石油沥青质同时存在于烃源岩和原油之中,因此可以通过它进行烃源岩与原油的亲缘对比,特别适合对有关生物降解油及其混源油藏判识的应用(如 Rooney 等, 1998)。此外,沥青质虽然对重质油炼制特别是催化加工危害严重,但是在生产石

油沥青时,沥青质却是高质量沥青所不可或缺的重要组分。

石油是一种非再生资源,它在地球上的资源量是有限的。经过上一个世纪的大量开采,特别是优质的轻质原油的资源已经日趋枯竭,因此不得不开采较重的石油。据估计,世界常规石油的总资源量约在三千亿吨左右,而高沥青质含量的重质原油和油砂沥青的资源量则远超过这一数字,例如仅以加拿大 Alberta 省和委内瑞拉 Orinoco 地区的重油和油砂沥青而言,就相当于沙特阿拉伯的石油储量(Wiehe,2001)。可以预计,在世界范围内,高沥青质含量的重质油的生产量,今后还可能会有增长。

我国生产的原油中,重质原油占有很大的比重,原油中大于 500℃ 的渣油含量多在 40% 以上,其中胶质和沥青质的含量又占渣油的一半以上,而高胶质、沥青质含量的重质油产量,近年来还在不断增加(梁文杰,2000)。

正是因为石油沥青质在石油生产的各个领域都有重要影响,因此对沥青质的性质、结构、它在石油与烃源岩中的各种行为等基础和应用研究,也愈来愈受到人们的重视。只有人们对沥青质的化学和物理性质、结构以及它在石油系统中的行为有了更深入的理解,才能减少沥青质对石油生产的危害,并利用它为石油生产服务。

近些年来,每年都有大量关于石油沥青质的基础理论和应用技术的学术论文和研究报告,在各种学术刊物和专业会议上发表。1981 年,出版了有关沥青质化学的专著(Bunger 等,1981),近十余年来,陆续有多种专门的论文集问世(如 Yen 等,1994,2000;Sharma 等,1994;Sheu 等,1995;Mullins 等,1998;Becker,1998)。在国内,对石油沥青质的研究虽然也已有了良好的开始,但是至今还没有一本这方面的专门的参考书。笔者对本书的编写,希望能是对此的拾遗补缺。其中第一章是对石油沥青质的成因和演化,从地球化学的角度进行了评述;第二章至第四章介绍对石油沥青质性质和结构的基础研究;第五、第六和第七章分别讨论沥青质与石油勘探地球化学、油藏地球化学以及石油开采和生产的地球化学;第八章和第九章讨论重质油加工中的沥青质,其中第九章的专题是石油沥青。由于笔者的学识有限,书中难免有挂一漏万和谬误不当之处,望海内专家不吝指正。

在本书的编写与出版过程中得到了国家自然科学基金(批准号:40172048)和石油大学重质油加工国家重点实验室的资助,在此表示衷心的感谢。

秦匡宗 郭绍辉

石油大学(北京)化工学院,重质油加工国家重点实验室

2002 年 8 月

目 录

第一章 石油沥青质的形成与演化	(1)
第一节 烃源岩沥青质的形成.....	(1)
第二节 原油沥青质的形成.....	(4)
第三节 石油沥青质的演化.....	(6)
第二章 石油沥青质的溶剂分离	(9)
第一节 石油沥青质溶剂分离的一般规律.....	(9)
第二节 石油沥青质初沉淀点的测定及其应用.....	(13)
第三节 石油沥青质溶剂分离时与其它组分的共沉淀现象.....	(17)
第四节 石油沥青质的溶剂抽提分级.....	(19)
第五节 清除石油沥青质沉积的工业溶剂选择.....	(21)
第三章 石油沥青质的性质、化学组成与结构模型	(24)
第一节 石油沥青质的一般性质与化学组成.....	(24)
第二节 石油沥青质的分子量.....	(27)
第三节 石油沥青质的化学骨架结构.....	(30)
第四节 石油沥青质结构中的杂原子.....	(44)
第五节 石油沥青质的化学结构模型.....	(53)
第六节 石油沥青质分子单元的缔合作用.....	(58)
第七节 石油沥青质的缔合结构模型.....	(60)
第四章 石油胶体系统中的沥青质及其沉积	(63)
第一节 石油胶体系统中的沥青质.....	(63)
第二节 石油胶体系统中沥青质的沉积机理.....	(67)
第三节 石油胶体系统中沥青质的沉积模型.....	(69)
第五章 石油沥青质与油气勘探地球化学	(76)
第一节 石油沥青质与烃源岩有机质的类型和成熟度.....	(76)
第二节 石油沥青质衍生的生物标志物与同位素组成的应用.....	(78)
第三节 石油沥青质与油气运移.....	(87)
第四节 石油沥青质与未熟—低熟油.....	(88)
第五节 沥青质与煤成油.....	(92)
第六章 石油沥青质与油藏地球化学	(96)
第一节 依据石油沥青质特性区分含生物降解油的混源油藏.....	(96)
第二节 石油沥青质对岩石表面性质的影响.....	(97)
第三节 石油沥青质在油藏中的沉积.....	(106)
第四节 石油沥青质在油藏中的富集层——焦油席.....	(114)
第七章 石油沥青质与石油生产	(120)
第一节 石油沥青质沉积与采油技术.....	(120)

第二节	石油沥青质与油水乳化	(129)
第三节	石油沥青质与重油生产	(132)
第四节	石油沥青质与石油的流动与输送	(133)
第八章	石油沥青质与重质油炼制	(140)
第一节	石油沥青质的热转化反应	(140)
第二节	石油沥青质与焦炭的生成	(147)
第三节	石油沥青质与重质油的催化加氢	(153)
第九章	石油沥青质与石油沥青	(165)
第一节	石油沥青质与石油沥青的胶体类型	(165)
第二节	石油沥青质与石油沥青的性能	(166)
第三节	石油沥青质与石油沥青的老化	(168)
第四节	石油沥青质与渣油氧化法生产高软化点沥青	(172)
参考文献		(174)

PETROLEUM ASPHALTENE

By

Qin Kuangzong and Guo Shaohui

Contents

CHAPTER I FORMATION AND EVOLUTION OF PETROLEUM ASPHALTENE	(1)
1 Formation of asphaltenes in source rocks	(1)
2 Formation of asphaltenes in crude oils	(4)
3 Evolution of petroleum asphaltenes	(6)
CHAPTER II SOLVENT SEPARATION OF PETROLEUM ASPHALTENE	(9)
1 General rules for solvent separation of petroleum asphaltene	(9)
2 Determination of onset point of petroleum asphaltene and its application	(13)
3 Co-precipitation with other components during asphaltene solvent separation	(17)
4 Classification of petroleum asphaltene by solvent extraction	(19)
5 Selection of commercial solvents for removal of petroleum asphaltene precipitates	(21)
CHAPTER III PROPERTIES, COMPOSITION AND CHEMICAL STRUCTURE OF PETROLEUM ASPHALTENE	(24)
1 General properties and chemical composition of petroleum asphaltenes	(24)
2 Molecular weight of petroleum asphaltenes	(27)
3 Structure of chemical skeleton of petroleum asphaltenes	(30)
4 Hetero-atoms in the petroleum asphaltene structures	(44)
5 Chemical structure models of molecular units of petroleum asphaltene	(53)
6 Association of molecular units of petroleum asphaltenes	(58)
7 Associated structural model of petroleum asphaltene	(60)
CHAPTER IV ASPHALTENE IN THE COLLOIDAL SYSTEM OF PETROLEUM AND ITS DEPOSITION	(63)
1 Asphaltene in the colloidal system of petroleum	(63)
2 Mechanism of asphaltene deposition in the petroleum colloidal system	(67)
3 Models of asphaltene deposition in the petroleum colloidal system	(69)

CHAPTER V	PETROLEUM ASPHALTENE AND OIL GAS EXPLORATION GEOCHEMISTRY	
	EMISTRY	(76)
1	Petroleum asphaltene and the types and maturity of its source rock organics	(76)
2	Applications of isotope composition and biomarkers derived from petroleum asphaltene	(78)
3	Petroleum asphaltene and migration of oil and gas	(87)
4	Petroleum asphaltene and immature oils	(88)
5	Asphaltenes and oils from coal	(92)
CHAPTER VI	PETROLEUM ASPHALTENE AND RESERVOIR GEOCHEMISTRY	
	(96)
1	Differentiation of mixed sources oils contenting biodegraded oils by characterization of petroleum asphaltene	(96)
2	Influences of petroleum asphaltene to the rock surface properties	(97)
3	Deposition of petroleum asphaltene in reservoirs	(106)
4	Layers rich in petroleum asphaltene in a reservoir – the tar mats	(114)
CHAPTER VII	PETROLEUM ASPHALTENE AND PETROLEUM PRODUCTION	
	(120)
1	Deposition of petroleum asphaltene and techniques of oil recovery	(120)
2	Petroleum asphaltene and oil – water emulsion	(129)
3	Petroleum asphaltene and heavy oil production	(132)
4	Petroleum asphaltene and oil transfer	(133)
CHAPTER VIII	PETROLEUM ASPHALTENE AND HEAVY OIL REFINING	
	(140)
1	Thermal cracking of petroleum asphaltene	(140)
2	Petroleum asphaltene and formation of coke	(147)
3	Petroleum asphaltene and catalytic hydrogenation of heavy oils	(153)
CHAPTER IX	PETROLEUM ASPHALTENE AND PETROLEUM ASPHALT	
	(165)
1	Petroleum asphaltene and colloidal types of petroleum asphalts	(165)
2	Petroleum asphaltene and properties of petroleum asphalts	(166)
3	Petroleum asphaltene and ageing of petroleum asphalts	(168)
4	Petroleum asphaltene and production of high softening point asphalt from oxidation of oil residue	(172)
Reference	(174)

第一章 石油沥青质的形成与演化

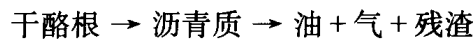
第一节 烃源岩沥青质的形成

从地球化学观点而言,烃源岩沥青质形成有两种可能途径。一种可能途径是:烃源岩沥青质是有机地质大分子干酪根的降解产物,或者说,烃源岩沥青质是干酪根的“碎片”,是干酪根降解为油气过程中的中间产物,即烃源岩沥青质是次生的。另一种可能途径是:当生物大分子的降解物缩聚形成干酪根时,同时也形成了沥青质。烃源岩沥青质和干酪根在绝大多数情况下都源于相同的前身物,并在地质时期同步演化,只是沥青质在分子大小和交联程度上低于干酪根,这也就是认为烃源岩沥青质是原生的。

以下分别讨论这两种可能途径。

一、烃源岩沥青质形成的次生途径

烃源岩沥青质是烃源岩中有机地质大分子干酪根的降解产物,这是以 Tissot 等(1984)为代表的许多有机地球化学家们的观点。随着烃源岩的演化从成岩作用阶段向深成作用阶段发展,有机地质大分子的降解作用逐渐成为主要反应。烃源岩沥青质是干酪根演化过程中的降解产物,而沥青质的进一步降解,按照歧化反应的结果,形成油、气和残渣。干酪根的降解成烃主要按如下模式进行:



这就是说,沥青质是干酪根生成油气过程中的中间物,因此是次生的而非原生的。Tissot 等(1984)认为:所谓沥青质和胶质,都是干酪根降解时所生成的“碎片”。许多干酪根与沥青质的热解实验为此提供了证据,例如 Solli 等(1986)对 12 种包括美国绿河页岩、英国 Kimmeridge 烃源岩和煤等不同类型、地质年代与演化程度的干酪根和相应的沥青质,进行了热解—气相色谱实验,以比较它们结构的异同。实验结果表明,I、II 型干酪根及其相应的沥青质的热解产物均以 n 烯烃/ n 烷烃系列为其主要特征,煤的沥青质则以富含一系列芳烃为特征;烃源岩沥青质与其相应干酪根热解产物的主要差异在于它所含的异戊二烯和长链烷烃的丰度较高,特别是对于未熟的烃源岩沥青质,这种差异尤为明显,而随着演化程度的加深,这种差异则明显减小。总的说来,沥青质与母质的热解产物具有相似的组成特征,因此认为它们之间具有类似的化学结构。

Orr(1986)对 Santa Maria 盆地低熟高硫的 Monterey 原油的烃源岩干酪根、沥青质和硫的关系进行了研究。沥青质和相应的干酪根的元素组成分析表明,两者的 H/C 原子比几乎相同,N/C 原子比基本相似,S/C 原子比略低,O/C 原子比则明显偏低,后者可能是干酪根降解时含氧官能团分解所导致。作者认为这种结果明确支持沥青质是相应的干酪根降解碎片的观点,并且认为,生成的沥青质和大量的胶质与芳烃一起,形成稳定的系统,从而能够在生油带和油藏之间的一定距离内进行有效运移,而不明显改变其基本性质。

秦匡宗等(1985)提出的我国抚顺和茂名油页岩(I、II型干酪根)热演化模式,基本与前述模式一致。作者用甲苯为溶剂,在超临界抽提的条件下(365~385℃,15~20MPa),取得热解沥青的产率达干酪根的70%~80%(重),其中主要为胶质与沥青质(约各占总量的40%)。热解沥青的H/C比、芳碳率、X射线衍射002层间距等结构参数都与干酪根的十分接近。其C₂₉甾烷S/(S+R)和C₃₂藿烷S/(S+R)等生标参数也表现为低熟特征,与烃源岩的基本一致(秦匡宗,1987)。反应动力学的研究证明,总的热解反应明显表现为两个一级反应阶段,其中生成沥青的第一阶段的活化能和指前因子都远低于生成油气的第二阶段(Qin,1988)。

法国石油研究所的Pelet等(1986)所作的研究也支持沥青质的次生途径。他们认为:在演化初期,也可能生成一部分原生的沥青质,但是数量不大,而在接着的地质过程中被降解,或被大量后来按第二种途径生成的沥青质所稀释。这样,烃源岩沥青质的性质应该与干酪根的类型和成熟度相对应。而沥青质是干酪根的热降解产物,按照歧化反应的一般规律,它的氢含量应该比干酪根的略高,而氧含量略低。实际情况多数也正是如此。

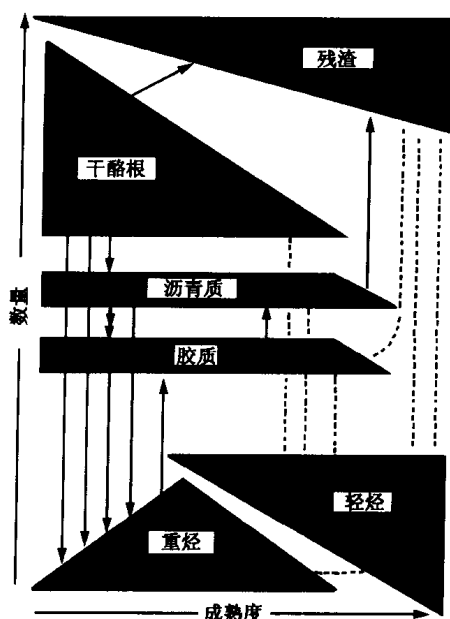


图1—1 烃源岩沥青质在成烃演化过程中的历程(据 Pelet 等,1986)

据此,他们提出了烃源岩沥青质在生烃演化过程中的历程和关系,如图1—1所示。图中的横坐标是成熟度,纵坐标是相对的数量。粗实线箭头所示为主歧化反应,即干酪根热解为沥青质,再依次降解为胶质、重烃和轻烃;一部分干酪根和沥青质则缩聚成为残渣。图中的细实线箭头所示为上述主反应的逆反应。虚线箭头所示为次要的或二次反应。

Michels等(1996)以三种未熟II型干酪根烃源岩为样品,用封闭式和加水热模拟实验研究了沥青质在演化与成烃中的化学过程。研究发现,沥青质不仅是干酪根降解为油气时的中间产物,它在演化过程中还积极参与了多种化学反应。主要表现为:

- 1) 沥青质的产率与热模拟的反应温度、压力、水介质的存在等条件有关;
- 2) 随着热演化的进行,沥青质的结构不断进行着官能团脱除和芳构化反应,而在有水存在的情况下,这一

进程较为迟缓;

3) 沥青质的红外光谱和热解—色谱质谱表明,加水热解时生成的沥青质和烃源岩中存留的沥青质的组成不同,前者的芳构化程度和杂原子NSO化合物的含量都比后者要高;

4) 上述两种沥青质红外光谱的比较还表明,热解生成的沥青质特别富含羟基、酮基、酯基和醚基等含氧官能团,对反应物与生成物氧原子的平衡计算说明,这些含氧官能团中的相当一部分来自沥青质与水之间的反应,而加水热模拟时生成的过量二氧化碳,也来自沥青质的氧化。

因此从热模拟的结果看来,沥青质不单纯是干酪根的碎片,而是干酪根热解的复杂反应产物。

“干酪根碎片”说的局限性还因为干酪根通常是非均相的,具有不同的岩石学组成,它的

“碎片”可能来自它的某些组成,因此“碎片”的性质和结构不一定等同于干酪根的总体。对于 I、II 型干酪根,它们的性质往往相对比较均匀,干酪根和沥青质的结构与性质一般都有较好的相似性;但是对煤岩而言,有可能出现明显的不同情况,煤岩沥青质可能更多反映了煤中富氢组分如稳定组的特征。例如 Jenisch 等(1990)研究了 5 种不同煤阶(R_o 为 0.3%~1.21%)煤中的大分子,包括煤本质(干酪根)、沥青质、胶质等的结构及其演化,他们用 BCl_3 轻度还原以破坏大分子结构中醚和氧桥,然后比较它们降解产物的组成。结果表明,煤岩沥青质的性质与结构明显不同于煤本质,并有各自的演化途径。对于年轻的褐煤,前者富含长链烷基,H/C 比达 1.6;后者富含芳核,H/C 比仅为 1.0。随着煤阶的增高,这种差别有缩小的趋向。作者认为,沥青质和胶质应是煤成油的主要母质。

二、烃源岩沥青质形成的原生途径

作为“干酪根碎片”说的主要实验依据是干酪根和沥青质热解色谱图的相似性。但是热解色谱图只能反映两者化学结构中易于热解和挥发的部分,而这些只占两者总体结构的一小部分。Rio 等(1995)所作的关于干酪根和烃源岩沥青质的固体碳核磁共振谱的对比研究表明,两者的总体化学结构有着明显的差异(参见表 3—9 及图 3—9)。

烃源岩沥青质形成的另一种可能途径是:当生物大分子的降解物缩聚形成干酪根时,同时也形成了沥青质。

沥青质作为烃源岩有机质中可溶质的大分子,与烃源岩有机质中的不溶物大分子干酪根,其区分完全是人为的,两者都是同时存在于烃源岩中的有机地质大分子。实验表明(郭绍辉,1998),常规分析中得到的干酪根,特别是未熟—低熟烃源岩的干酪根,往往吸附或包络着相当数量的沥青质。当使用强力溶剂如二硫化碳与 N-甲基-2-吡咯烷酮($CS_2 + NMP, 1:1 v$),在常温常压下抽提潜江洼陷、东营洼陷、辽河洼陷等 12 个未熟—低熟烃源岩样品时,得到的可溶质可达常规的氯仿抽出物的 2~9 倍,而在增加的抽出物中,主要为沥青质。以辽河东部洼陷坨 16 井的烃源岩样品为例,总抽提率达 743.9mg/gTOC,其中沥青质达 484.8mg/gTOC,几乎接近总有机质的一半,而氯仿抽出物中的沥青质仅为 83.7mg/gTOC。这意味着有约 400mg/gTOC 的沥青质被常规分析方法区分作为干酪根对待。

对于未熟—低熟烃源岩而言,或者在干酪根的成岩作用阶段及其之前,在干酪根和沥青质形成的过程中,很难想象会存在两种截然不同的成因机制。因此关于干酪根的形成机理,也应该在很大程度上适合于描述沥青质的形成。

自从 Tissot 等(1984)总结前人的研究,提出干酪根形成的降解—缩聚途径以来,其后 Tegelaar 等(1989)许多学者,根据大量实验研究,提出了有机地质大分子(特别是一些显微组分)形成的以脂族结构为主的抗降解生物聚合物的选择性保存途径。但是对于大多数烃源岩来说,生物聚合物的选择性保存途径虽然是重要的,但不一定是主要的(Larter 等,1993)。而后提出的有机地质大分子在矿物质表面形成的吸附—缩聚途径(如 Keil 等,1994;Collins 等,1995),则在理论上和地质实例上,补充和发展了有机地质大分子形成的降解—缩聚途径。对于沥青质而言,从它的化学结构的特殊性和存在的普遍性来看,与已知的各种生物聚合物相比较,它的形成不大可能主要通过生物聚合物的选择性保存途径而形成,与多数干酪根等地质大分子相似,更为可能的是通过降解—吸附—缩聚的途径。

特别是当沉积环境处于很强的还原条件和富硫的情况下,形成干酪根的缩聚反应受到抑

制,导致烃源岩中可溶物含量主要是胶质和沥青质的超常增加。Sinninghe Damste'等(1989)认为,与高硫干酪根共生的高含量沥青质,可能是硫化氢与含官能团的不饱和类脂物直接反应生产的,而不是干酪根的降解产物。

Bazhenova等(1990)对东库页岛 Okruzhnoye 油田渐新统 E_3 ($R_o = 0.3\% \sim 0.6\%$) 和西堪察加半岛 Rassoshinsk 构造古新统 E_1 ($R_o = 0.4\% \sim 0.7\%$) 的含泥硅质岩地层所产的轻质低硫环烷基未熟—低熟原油的生成进行了研究。作者认为,这种原油的主要生源不是干酪根,而是烃源岩沥青质,这种沥青质不是干酪根的降解产物,它与干酪根一样,都是细菌—藻类生物类脂物的早期改造作用的产物。

Premovic等(1995)提出了沥青质与干酪根形成的另一种观点。与 Tissot等(1984)认为沥青质是干酪根降解产物的学说恰恰相反,他们认为沥青质是原生的,通过沥青质的氧化缩聚(干酪根化),形成了干酪根。他们实验所用的沥青质(DSA)是从死海北部上浮的沥青(有机质含量 99.9%; H/C 原子比为 1.3)中提取的,在 100~200℃ 的不同温度下,反应 1~12d,结果如图 1—2 所示,大量沥青质氧化缩聚为不溶性的“沥青质衍生干酪根”(AK)。据分析测定,AK 的 H/C 与 O/C 原子比、红外光谱、核磁共振和顺磁共振谱都与沥青质 DSA 基本相同;通过电子扫描电镜和 X 射线衍射检测,AK 不存在内部的物理结构。由图可见,反应中的氧是必需的;动力学计算表明,DSA 空气干酪根化的反应活化能为 2.63kJ/molK,这样,如果温度为 25℃,500 天左右,即可有约 50% 的 DSA 转化为 AK。对于死海沥青的全样以及其中的胶质,也有类似的干酪根化的反应,但是对于其中的甲醇可溶物,则没有这样的反应。

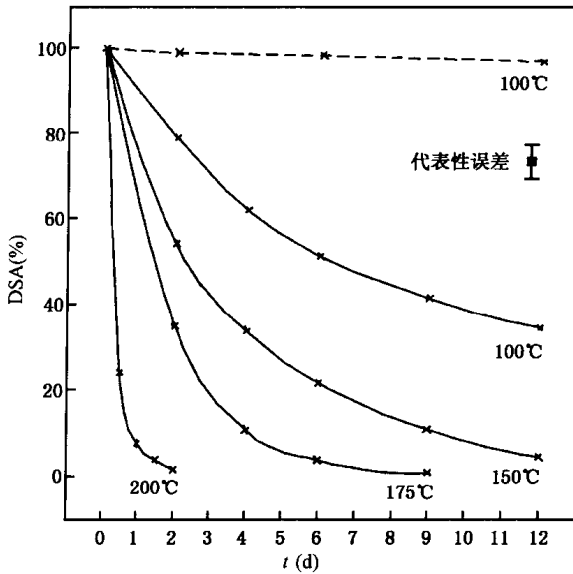


图 1—2 死海沥青质(DSA)空气氧化生成沥青质衍生干酪根的实验结果(据 Premovic 等,1995)

青质是干酪根降解产物的学说恰恰相反,他们认为沥青质是原生的,通过沥青质的氧化缩聚(干酪根化),形成了干酪根。他们实验所用的沥青质(DSA)是从死海北部上浮的沥青(有机质含量 99.9%; H/C 原子比为 1.3)中提取的,在 100~200℃ 的不同温度下,反应 1~12d,结果如图 1—2 所示,大量沥青质氧化缩聚为不溶性的“沥青质衍生干酪根”(AK)。据分析测定,AK 的 H/C 与 O/C 原子比、红外光谱、核磁共振和顺磁共振谱都与沥青质 DSA 基本相同;通过电子扫描电镜和 X 射线衍射检测,AK 不存在内部的物理结构。由图可见,反应中的氧是必需的;动力学计算表明,DSA 空气干酪根化的反应活化能为 2.63kJ/molK,这样,如果温度为 25℃,500 天左右,即可有约 50% 的 DSA 转化为 AK。对于死海沥青的全样以及其中的胶质,也有类似的干酪根化的反应,但是对于其中的甲醇可溶物,则没有这样的反应。

此外,从死海盆地的沥青岩或焦油砂中提取的沥青质和胶质,也能进行类似的干酪根化反应。Premovic等(1996)认为,上述反应也适用于其它含油沉积,特别是碳酸盐岩沉积。

第二节 原油沥青质的形成

原油沥青质的形成情况要比烃源岩沥青质更为复杂。从地球化学观点而言,原油沥青质的来源不外乎两个途径。一是由烃源岩沥青质随生成的石油一起运移而来,这类沥青质可称为原生的原油沥青质;但是沥青质是极性大分子,这样就应考虑运移途中的损失,其数量和性质就可能与烃源岩沥青质有所不同;二是所谓次生的原油沥青质,它可能是由较小的极性分子例如胶质、含杂原子的稠环芳烃、卟啉、沥青酸等,在油藏的地质条件下反应缩聚而成,这类反应尤其会因含硫、含氮和含氧等极性官能团存在而使反应加速。

此外,原油沥青质同时也受油藏演化因素的影响,并且在原油开采的过程中,因油藏压力与温度的变化,以及采油应用的一些技术,如注水、注气、酸化、热采等造成的沥青质在油藏内

的沉淀,而导致生产的原油中沥青质的质与量的变化。所以原油沥青质的性质既与烃源岩沥青质有关,又可能与其有较大的差别。如果油藏是混源的,情况就更为复杂。

Pelet 等(1986)支持原油沥青质的原生说。他们认为,不仅烃源岩沥青质的结构相当于干酪根的“碎片”,而且由于它的可溶性,能够运移而成为石油的一部分,因此认为许多石油沥青质是烃源岩干酪根保存在油藏中的“碎片”;它们与相应成熟度的烃源岩沥青质具有相似的组成。图 1—3 中列出了委内瑞拉的烃源岩干酪根、烃源岩沥青质与同源相应的原油沥青质热解得到的饱和烃、不饱和烃以及不饱和烃加氢后的色谱,热解是在 550℃ 下进行的(Behar 等, 1988)。图 1—4 是它们的萘烷(m/z 191)与甾烷(m/z 217)的质量色谱图。由图可见,它们之间均具有很好的相似性。因此认为,这些沥青质是原生的,并且可以应用于石油地球化学中的油—油或油—岩关联,是很好的信息源;但是对于未熟与过熟的烃源岩,在进行这类烃源岩及其原油的关联对比时,则需要谨慎从事(参见第 5 章)。

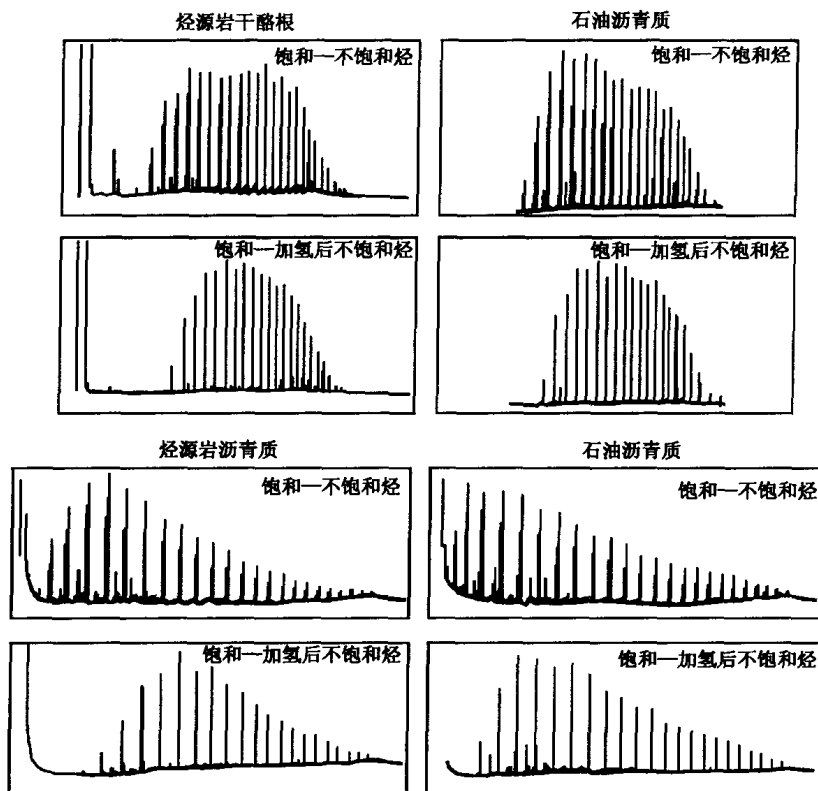


图 1—3 烃源岩干酪根、沥青质与相应的石油
沥青质热解色谱的比较(据 Behar 等,1988)

Speight(1994,1998)对干酪根生油学说持保留态度,因此也对沥青质是干酪根的“碎片”说提出质疑。他认为,石油的生物前身物首先转化为石油原生物(*protopetroleum*),其中的富含极性组分的不溶部分将成为干酪根,类似于脱沥青过程;其余的极性部分则可能与成熟的石油一起进入油藏。此时,在矿物质的作用下,成熟中的液体可能生成沥青质(参见图 1—5)。Andersen 等(2001)将沥青质和胶质的 H/C 原子比进行比较,发现前者明显小于后者,因此认为沥青质可能是胶质成熟过程的产物。原油沥青质是与石油共生的,它不是干酪根的降解产物。这与烃源岩沥青质的成因有相当大的差别。

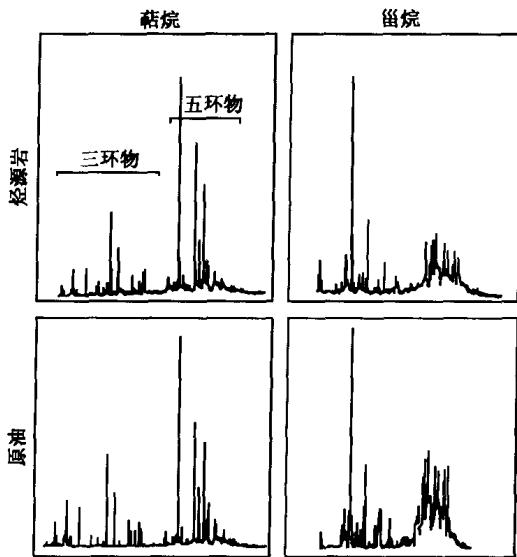


图 1—4 烃源岩沥青质与石油沥青质萘烷(m/z 191)与甾烷(m/z 217)质量色谱的比较(据 Behar 等,1988)

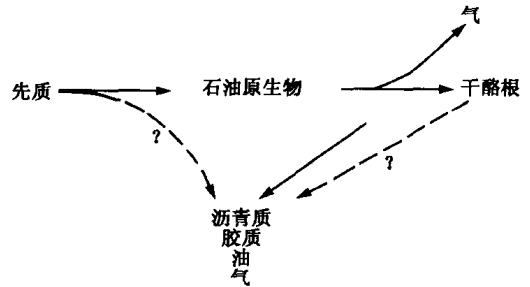


图 1—5 Speight 提出的石油和沥青质的形成假说(据 Speight, 1994)

第三节 石油沥青质的演化

一、烃源岩沥青质的演化

无论是烃源岩沥青质或原油沥青质,无论它们是原生的或次生的,沥青质的性质总将随着地层和油藏地质条件的演化而变化。沥青质是石油中反应活性最强的组分,因此在它们形成之后,理应在成岩作用阶段、深成作用阶段以及在运移过程中发生一系列的变化,其中最主要的反应是芳构化、氧化和硫化,在适当的温度条件下,也将有脱烷基和部分裂解等反应。所有这些反应可以是平行的,也可以是相继的,取决于地质与地球化学条件的变化。

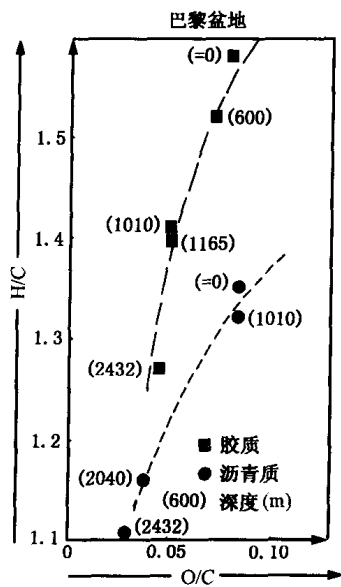


图 1—6 巴黎盆地烃源岩沥青质和胶质在 H/C 与 O/C 原子比关联图上的演化规律(据 Pelet, 等, 1986)

Dereppe 等 (1978) 以 ^1H 与 ^{13}C NMR 分析了 600 ~ 2540m 不同埋深的巴黎 Toarcian 页岩抽提物沥青质, 它们的 H/C 原子比从 1.31 降低到 1.06, O/C 原子比从 0.081 降低到 0.036, 芳碳率从 0.32 增高到 0.53。

按照 Tissot 等关于沥青质是干酪根降解的“碎片”说, 沥青质在热演化过程中, 其组成应该有与干酪根相应的有序的变化(Durand 等, 1980)。图 1—6 为其一例(Pelet 等, 1986), 图中列出了巴黎盆地不同深度烃源岩可溶质中沥青质与胶质在 H/C 与 O/C 原子比演化图中的变化规律, 括号中的数字是样品的深度。由图可见, 随着埋深的增加, 两者的 H/C 和 O/C 比下降, 与干酪根演化的一般规律相一致。

Muscio 等(1991)研究了不同成熟度(镜质组反射率为 0.48% 至 1.45%)的德国 Posidonia 页岩中干酪根、正庚烷沥青质和胶质三者之间性质的关系。他们将这三种系列样品在热解器中从 300℃ 加热到 600℃ (25℃ /min), 产物中正构烷烃与烯烃、芳烃、类异戊二烯烃和含硫化合物均以色谱—质谱分析鉴定。结果表明,从这三种大分子热解产物中得到的产物,其链长分布 (C_{1-5} 、 C_{6-14} 、 C_{15+} 正构烷烃与烯烃等)几乎完全相同,且在样品的成熟度范围内,并无明显变化。这说明生成这些产物的这部分母质,结构是类似的。图 1—7 为不同成熟度的这三类样品的姥鲛烯/ nC_{17} 的变化,反映早期成熟作用中类异戊二烯烃类的变化。由图可见,三者的变化规律是相似的。含硫化合物和芳烃的变化,三类样品也都有彼此相似的变化规律。因此作者认为,一些作为干酪根成熟度的标志物参数,也适用于沥青质甚至胶质,这也说明了干酪根与沥青质结构之间的继承关系。

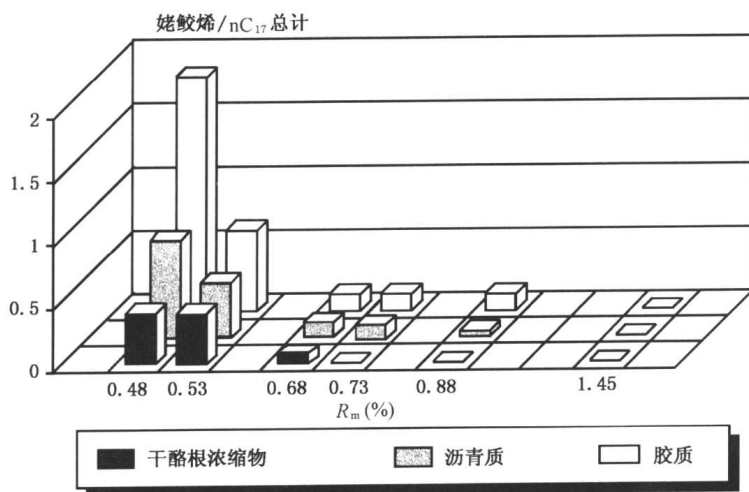


图 1—7 干酪根、沥青质、胶质的姥鲛烯/ nC_{17} 与成熟度的关系
(据 Muscio 等, 1991)

二、原油沥青质的演化

如果按照原油沥青质主要是由胶质等极性分子缩聚形成的观点,原油中的沥青质含量似乎应该随着地质年代而不断增加。但是事实并非如此,已发现的一般规律与此恰恰相反,例如 Sharma 等(1994)曾以从奥陶纪到近代的 26 种不同成熟度的原油为样品,探索地质年代与原油中沥青质含量的关系,结果发现,在成熟度高的原油中,沥青质的含量通常都很低($<1\%$),而在成熟度低的原油中,沥青质含量可达 5% 乃至 10% 以上。作者对此的解释是:原油在油藏中的可溶质随着成熟度的增高而不断变轻,而沥青质则因歧化反应而不断变重,它在原油中的溶解度和悬浮性都逐渐降低,导致沥青质在油藏岩石间的沉积,因而使原油沥青质随着成熟度增高而降低。

原油沥青质化学性质的演化,一般认为也应与烃源岩沥青质的演化规律相似,例如取自寒武系烃源岩的 Hassi - Messaoud 原油沥青质,其化学结构具有高缩合的芳香环系统,芳碳率达 0.51;而从较年轻的原油中分离的沥青质,含有较少的金属和硫(Bestougeff, 1994)。

但是原油沥青质性质演化的情况比烃源岩沥青质更为复杂得多。除了受生源与烃源岩成熟度的影响外,还与原油的运移、成藏后的演化、沥青质在油藏中的沉积等多种因素有关。

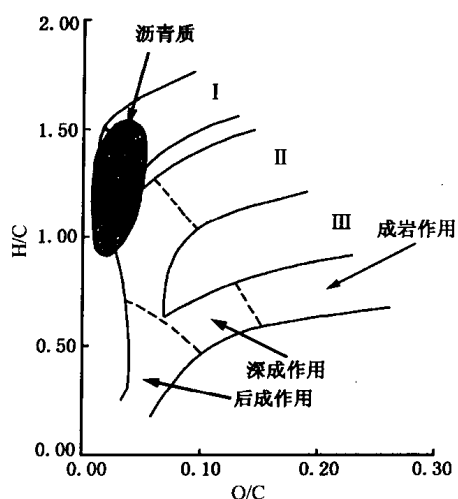


图 1—8 石油沥青质在 Van Krevelen 的演化图上的位置(据 Speight, 1998)

Sharma 等(1994)设想原油沥青质的芳核结构,可能会随着成熟度的增加而增加其缩聚程度,他们对不同地质年代的原油沥青质进行了元素、核磁、X 射线衍射等分析,企图寻找沥青质的芳核结构参数,例如芳碳率、芳核缩合度、芳核取代基长度等,与地质年代以及成熟度之间的关系。但是结果并未发现它们之间存在明显的对应规律。

Speight(1998)将数十种不同地质年代与不同地区的原油沥青质的 H/C 与 O/C 原子比,标绘于 Van Krevelen 的演化图上,得到如图 1—8 的结果。其位置大致相当于 I、II 型干酪根的深成作用阶段,这正是干酪根大量生油的阶段。